

PRACE
ITME

INSTYTUT
TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW
ELEKTRONICZNYCH

**WYTWARZANIE RUTENIANÓW
BIZMUTU I OŁOWIU –
MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH**

2001

Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page.

**INSTYTUT TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH**

**Zdzisław GAŚSIOROWSKI,
Stanisław TYRLIK,
Jacek MAJEWSKI**

**WYTWARZANIE RUTENIANÓW
BIZMUŃU I OŁOWIU —
MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH**

Redaktor naczelny **PRAC ITME**: doc. dr hab. inż. **WIESŁAW MARCINIAK**
Sekretarz redakcji: dr inż. **ŁUKASZ KACZYŃSKI**

Adres redakcji:
Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

PL ISSN 0208-0066

Od redakcji

Niniejsze opracowanie zostało wykonane w ramach prac prowadzonych na zlecenie ITME przez Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przerobu Metali Szlachetnych w Warszawie 00-958, ul. Pereca 21, w tematyce: „Opracowanie technologii rutenianu bizmutu”.

Inż. Zdzisław Gąsiorowski jest technologiem, a doc. dr hab. Stanisław Tyrlik kierownikiem Zakładu Chemii w OBR PMSz. Dr inż. Jacek Majewski jest adiunktem w Instytucie Technologii Organicznej Politechniki Śląskiej w Gliwicach.

Zdzisław GAŚSIOROWSKI, Stanisław TYRLIK, Jacek MAJEWSKI: "Wytwarzanie rutenianów bizmutu i ołowiu - materiałów elektronicznych"

Ruteniany bizmutu i ołowiu są ważnymi materiałami elektronicznymi dla produkcji rezystorów grubowarstwowych, Metody syntezy tych materiałów podzielić można na trzy klasy: wysokotemperaturowe /950°C/ reakcje tlenków, średnitemperaturowe syntezy z zastosowaniem prekursorów, niskotemperaturowe /100°C/ utleniania w roztworze.

Oprócz metod syntezy opisano własności krystalograficzne oraz mechanizm elektrycznego przewodnictwa tych materiałów.

Zdzisław GAŚSIOROWSKI, Stanisław TYRLIK, Jacek MAJEWSKI: "Syntheses of bismuth and lead ruthenates - electronic materials"

Bismuth and lead ruthenates are important electronic materials for production of thick film resistors. Methods of synthesis of these materials belong to three classes: high temperature /950°C/ reactions of oxides, middle temperature preparations with precursors, low temperature /100°C/ oxidations in solution.

Besides synthetic methods an elementary crystallography and mechanisms of electrical conductivity in these materials are described.

Здислав ГОНСЁРОВСКИ, Станислав ТЫРЛИК, Яцек МАЕВСКИ: "Производство рутенатов висмута и свинца - материалов для электроники"

Рутенаты висмута и свинца - это важные материалы для электроники употребляемые в производстве толстослойных резисторов.

Методы получения этих веществ можно распределить к трем группам: высокотемпературные реакции /950°C/ окислов металлов, среднетемпературные реакции с использованием прекурсоров и низкотемпературное окисление /100°C/ в растворах.

Еrome методов синтеза в статье описаны элементарные данные по кристаллографии и механизм электрической проводимости для этих материалов.

1. WSTĘP

Postęp w prawie wszystkich dziedzinach życia stymulowany jest rozwojem mikroelektroniki, a więc również mikroelektronicznych układów grubowarstwowych. Są to bloki funkcjonalne o budowie warstwowej wytwarzane w zasadzie na płytkach alundowych z zastosowaniem past nakładanych techniką sitodruku i następnie wypalanych.

Do najczęściej stosowanych past rezystywnych należą pasty:

- srebrno-palladowe,
- oparte na tlenku rutenu,
- oparte na tlenkach indu, talu, kadmu i cyny,
- zawierające rutenian ołowiu i bizmutu.

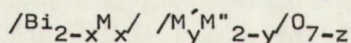
Najlepszymi i najbardziej powtarzalnymi warstwami rezystywnymi są warstwy na bazie związków rutenu. Mają one mały TWR, charakteryzując się wysoką stabilnością i małymi szumami.

Przykładowo TWR rezystorów $10 \cdot 10^5 \text{ k}\Omega$ wynosi ok. $\pm 200 \cdot 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ w zakresie temperatur $-55 \text{ } ^\circ\text{C}$ do $+125 \text{ } ^\circ\text{C}$, a zmiana rezystancji w czasie 1000 godzin pracy przy obciążeniu 9 W/cm^2 nie przekracza 0,5%. Drogą zmiany udziału procentowego materiału przewodzącego w paście uzyskuje się szeroki zakres rezystancji od $10 \text{ }\Omega/\square$ do $10 \text{ M}\Omega/\square$. Nie jest konieczna ochrona warstw rezystywnych przy pomocy szkliva zabezpieczającego - gdyż mają one wysoką odporność na działanie czynników zewnętrznych. Upraszcza to proces technologiczny.

Jedną z najważniejszych i najczęściej używanych klas materiałów na rezystory grubowarstwowe są politlenki metali szlachetnych mające podstawową strukturę pirochloru $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, gdzie A - najczęściej Bi lub M; B = Ru lub Ir.

W sieci krystalicznej tych materiałów mogą występować inne pierwiastki metaliczne jako celowe domieszki.

Związki te można opisać jako



M = Y, Tl, In, Cd, Pb, Ln

M' = Pt, Ti, Cr, Ru, Sb

M'' = Ir, Ru.

Literatura odnotowuje wiele metod syntezy rutenianów bizmutu i ołowiu - głównych komponentów rutenowych past rezystywnych, pomimo otrzymania rutenianów innych metali. W niniejszej pracy syntezy rutenianów bizmutu i ołowiu omówiono z punktu widzenia wysokotemperaturowych /do $1000 \text{ } ^\circ\text{C}$ /, średniotemperaturowych /do $600 \text{ } ^\circ\text{C}$ / i niskotemperaturowych /do $200 \text{ } ^\circ\text{C}$ / metod otrzymywania rutenianów.

2. WYSOKOTEMPERATUROWE METODY SYNTEZY RUTENIANU BIZMUTU

Pierwsza informacja o wysokotemperaturowej syntezie rutenianu bizmutu wychodząc z Bi_2O_3 i RuO_2 pochodzi z roku 1971. Wtedy to

<http://rcin.org.pl>

Bouchard i Gillson [1] otrzymali $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ o strukturze pirochloru i o stałej sieciowej $a = 10,2993 \text{ \AA}$ przez prażenie, w temp. 900° , stechiometrycznych ilości $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{RuO}_2$ w ampule platynowej, zatopionej pod próżnią.

Przed rokiem 1971 prowadzono badania nad syntezą i strukturą rutenianów trójwartościowych metali ziem rzadkich [2].

Rozwinięcie sposobu Boucharda i Gillsona podano w patencie amerykańskim z 1971 r. [3]. Zatrzeżone są w nim dwie metody produkcji rutenianu bizmutu. Pierwsza polega na spiekaniu w temperaturze 1000°C u utartej i sprasowanej mieszaniny $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Ru} + \text{RuO}_2$. Spiekanie prowadzi się w zatopionej rurze kwarcowej przez 24 h. Jako produkt otrzymuje się czarny proszek $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, którego forma krystalograficzna jest pirochlorom. Jest on zanieczyszczony niewielkimi ilościami Ru i Bi_2O_3 .

Metoda druga to spiekanie w 800°C przygotowanej jak uprzednio mieszaniny Bi_2O_3 z 2RuO_2 przez 24 h. Produktem jest również proszek o strukturze pirochloru o stałej sieciowej $a = 10,30 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Van Loan [4] dokonał syntezy $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ metodą analogiczną do stosowanej dla otrzymania rutenianu ołowiu $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$. Polega ona na spiekaniu Bi_2O_3 z RuO_2 w temperaturze $650\text{--}750^\circ\text{C}$, przy dostępie powietrza przez 24 h. Otrzymany rutenian bizmutu ma strukturę pirochloru o stałej sieciowej $a = 10,252 \pm 0,005 \text{ \AA}$.

Systematyczne badania syntezy wysokotemperaturowej rozpoczęli Abraham, Nowogrocki i Thomas [5]. W reakcji $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{RuO}_2$ w temperaturze nieco niższej od 975°C otrzymali związek należący do grupy przestrzennej $\text{Pn}3$ /prymitywna sieć przestrzenna/, który w komórce elementarnej zawiera cztery ugrupowania $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ i którego stechiometria zapisana została jako $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7+x}$.

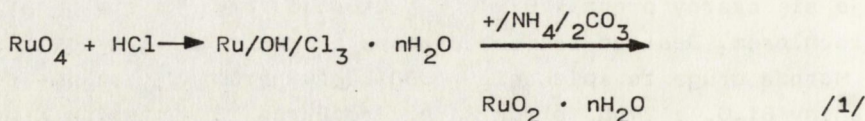
W temperaturze 800°C i w atmosferze Ar z $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{RuO}_2$ powstawać ma faza pirochlorowa $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$. Ta ostatnia informacja nie została potwierdzona w pracach, które ukazywały się w latach następnych. Faza $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ w czasie ogrzewania na powietrzu w 975°C przechodzi w $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$. Przekształcenie to jest nieodwracalne. Przejście $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11} \rightarrow \text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ dokonane w 1000°C w zatopionych ampułach umożliwia otrzymanie monokryształów $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ [6], które zostały zbadane metodą dyfraktografii rentgenowskiej monokryształu. Odległość Ru - Ru w fazie $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ wynosi $3,64 \text{ \AA}$, a w fazie $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ $2,60 \text{ \AA}$. W tej ostatniej zatem - istnieje możliwość oddziaływania metal - metal.

Szczegółowe badania reakcji Bi_2O_3 z RuO_2 prowadził Proszyczew ze współpracownikami [7]. Proszki Bi_2O_3 i RuO_2 /bez specyfikacji powierzchni właściwej/ mielone były w młynie agatowym w obecności alkoholu etylowego. Po odparowaniu etanolu, z tak uzyskanej masy formowano pastylki przez prasowanie pod ciśnieniem 2 atm. Pastylki te były następnie wygrzewane w temperaturze 70, 80, 900 i 1000°C przez 200 h. Po 50 h pastylkę chłodzono, mielono i formowano powtórnie. Metodyka

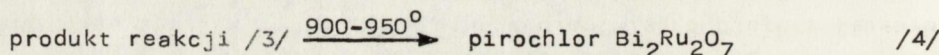
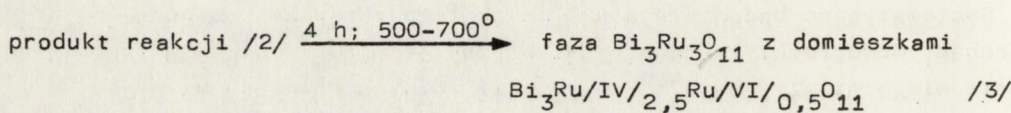
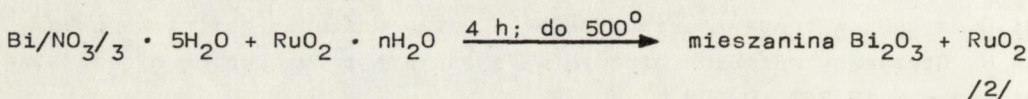
taka zapewniała dobry kontakt stałych części reagujących ze sobą. Proszyczew potwierdził obserwacje Abrahama o tworzeniu się fazy $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7+x}$ w temperaturach do około 950°C . W $965 \pm 5^\circ\text{C}$ materiał ten przechodził nieodwracalnie w fazę pirochlorową $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$. Zostało to stwierdzone badaniami derywatograficznymi.

Reakcje ciał stałych Bi_2O_3 i RuO_2 na pewno zależą od stanu powierzchni tych reagentów. Dlatego jest rzeczą istotną, jak zostały syntezowane surowce wysokotemperaturowe i jaka jest ich powierzchnia. Pewne światło na ten problem rzuca publikacja Popowej [8].

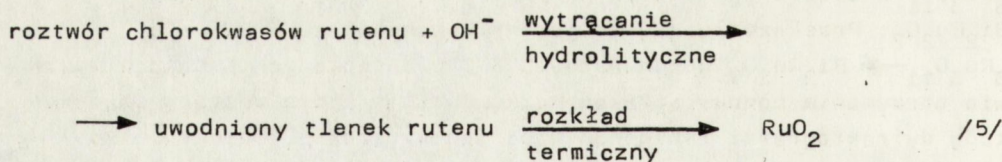
Prowadziła ona badania reakcji $\text{Bi}/\text{NO}_3/3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ z $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Uwodniony tlenek rutenu syntezowany był wg schematu:



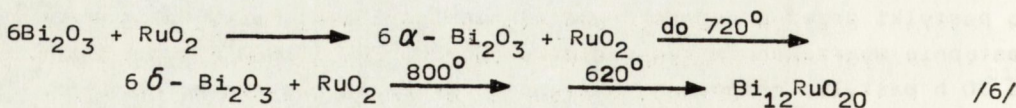
Reakcja azotanu bizmutu z tak otrzymanym tlenkiem rutenu /bez podanej powierzchni właściwej/ biegnie w kilku etapach:



Reakcja Bi_2O_3 z RuO_2 przy różnych stosunkach molowych została zbadała przez Warfołomiejewa [9]. Tlenek rutenu został otrzymany w szeregu reakcji, których warunki nie zostały opisane szczegółowo:



Tlenek rutenu z procesu /5/ ma powierzchnię właściwą $8,2-9,5 \text{ m}^2/\text{g}$. Do syntezy rutenianu używano tlenek bizmutu o powierzchni właściwej $0,3-0,5 \text{ m}^2/\text{g}$. Z tak scharakteryzowanymi substratami przeprowadzając reakcję w stosunku molowym $\text{Bi}_2\text{O}_3 : 2\text{RuO}_2$ potwierdzono uprzednie obserwacje. Natomiast reakcja:



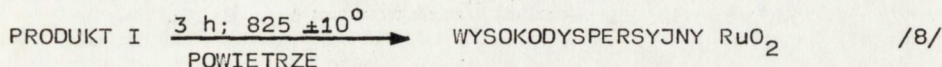
prowadzi do fazy $\text{Bi}_{12}\text{RuO}_{20}$ zwanej sillenitem otrzymanej przez ogrzanie, a następnie ochłodzenie do 620°C . Faza ta jest trwała w temperaturach od pokojowej do 620°C . Nowe szczegóły wysokotemperaturowej syntezy rutenianu bizmutu z tlenków podał Komarow ze współpracownikami [10]

Starali się oni przeprowadzić syntezę wychodząc z RuO_2 o możliwie małych ziarnach. Dlatego została opracowana metoda syntezy dwutlenku rutenu przez rozkład termiczny $\text{Ru}/\text{OH}/\text{Cl}_3$. Związek ten już w 400°C rozkłada się do RuO_2 . Jednak dwutlenek otrzymany w tej temperaturze zawiera jeszcze dużo chloru i jest związkiem niestechiometrycznym. Z tego powodu przeprowadzono rozkład $\text{Ru}/\text{OH}/\text{Cl}_3$ w wyższych temperaturach:



/zawierający 44-47% Ru/.

Produkt I był mielony w młynie agatowym i poddawany dalszej termolizie:

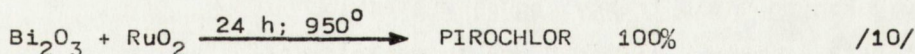
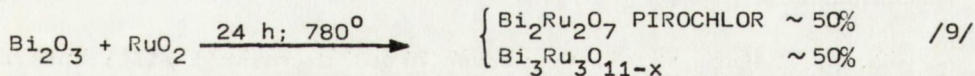


Zbadano rozmiary ziaren dwutlenku rutenu otrzymanego w reakcjach /7/ i /8/. Z ośmiu uzyskanych frakcji przytoczymy tutaj trzy:

Tab. 1. Udziały procentowe frakcji w produkcie reakcji /8/

Rozmiar ziarna μm	% wagowy w produkcie
0,00 - 0,28	53,3
0,84 - 1,40	13,32
> 3,36	0,48

Przeważającym składnikiem jest frakcja najdrobniejsza. Reakcje tak uzyskanego RuO_2 z Bi_2O_3 prowadzono na powietrzu:



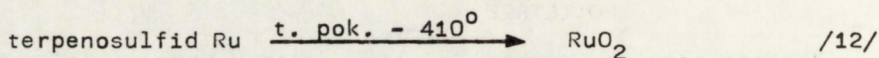
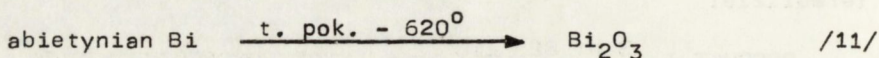
Okazało się, że 24-godzinne ogrzewanie wystarcza do zakończenia reakcji.

Tab. 2. Udziały procentowe frakcji w produkcji reakcji /10/

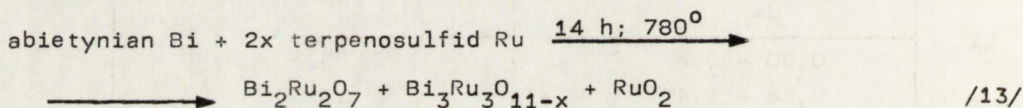
Frakcja o rozmiarach μm	% wagowy w produkcji
0,00 - 0,28	25,4
1,40 - 2,80	20,98
> 8,4	1,08

Komarow przeprowadził również próby nowej metody syntezy rutenianu bizmutu wychodząc z abietynianu bizmutu / $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COO}/_3 \text{Bi}$ $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COOH}$ zawierającego 16 - 17% Bi oraz z terpenosulfidu rutenu / $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S}_2/_2 \text{Ru}$ 19,5-20,5% Ru, nazywając je nieprawidłowo połączeniami metaloorganicznymi.

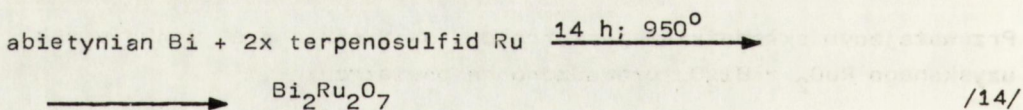
Przeprowadzono badania derywatograficzne termicznego rozkładu obu wspomnianych substratów. Interpretacja derywatogramów pozwala stwierdzić, że reakcje będą według schematu:



Ogrzewanie mieszaniny abietynianu Bi i terpenosulfidu Ru doprowadza do powstania tlenków w formach prawdopodobnie bardziej reaktywnych niż tlenki otrzymane np. przez utlenianie metali. Rzeczywiście, wychodząc ze wspomnianych soli otrzymuje się ruteniany bizmutu:



udziały składników w produkcji nie są znane,



Wykonano analizę rozmiarów ziaren produktu reakcji /13/. Spośród uzyskanych ośmiu frakcji podajemy trzy:

Tab. 3. Rozmiary ziaren produktu reakcji /13/

Rozmiar ziarna μm	% wagowy w produkcji
0,00 - 0,28	32,31
1,40 - 2,20	23,27
> 6	0,48

Trudność syntez prowadzonych wg reakcji /13/ i /14/ polega na konieczności dokładnego zachowania stosunków stechiometrycznych substratów. Powoduje to wymóg uzyskania precyzyjnych analiz abietynianu Bi i terpenosulfidu Ru.

Upřednio opisaną fazę $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$, rutenian bizmutu $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, tlenek rutenu RuO_2 i tlen można traktować jako składniki układu skomplikowanych równowag. Fakt ten wykorzystał Opperman [11] w patentach, w których synteza materiału elektronicznego polega na ogrzewaniu:

$\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ z $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$; $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ z RuO_2
w stosunkach molowych Bi do Ru 1:1 do 1:2, w obecności powietrza i w temperaturach 800–850°C przez 2 h. Uzyskane produkty nie były charakteryzowane przez pomiary rentgenowskie.

3. ŚREDNIOTEMPERATUROWE METODY SYNTEZY RUTENIANU BIZMUTU

Wszystkie wysokotemperaturowe metody syntezy rutenianu bizmutu $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ opierają się na reakcji odpowiednich substratów w fazie stałej w temperaturze zbliżonej do 1000°C. Obserwowana jest nieodwracalna przemiana innych struktur powstających w czasie ogrzewania – zwłaszcza $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ w czysty pirochlor $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$.

Interesującą metodę syntezy zaproponował Feretti [12], w której obróbka termiczna nie przekracza 600°C, a czas kontaktowania substratów w fazie ciekłej wynosi ok. 30 min.

Metoda ta pozwala otrzymać czysty krystalograficznie pirochlor $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, a także mieszane ruteniany typu $\text{Bi}_{2-x}\text{M}_x\text{Ru}_{2-z}\text{O}_7$, gdzie M stanowią metale Cd, Cu, Pb, In, Cd, Ag, a $x = 0,0 + 0,5$, $z = 0 + 1$. Otrzymane materiały charakteryzują się powierzchniami właściwymi 20–38 m²/g.

Metoda polega na utworzeniu mieszaniny dobrze zdyspergowanego RuO_2 z $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ w reakcji zawiesiny RuO_2 w wodnym roztworze soli bizmutu z Na_2CO_3 do pH 9,0 + 9,6. Uzyskany osad zostaje odsączony, przemyty i ogrzewany w temp. 600°C w atmosferze utleniającej. W kolejnym etapie nie przereagowane tlenki bizmutu i rutenu zostają wymyte rozcieńczonym 18% HNO_3 . Przemyty i wysuszony rutenian bizmutu zawiera wyłącznie $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ o strukturze pirochloru.

Powyższa metoda syntezy jest uniwersalna dla otrzymywania mieszanych rutenianów, a domieszki innych metali Cu, Cd, In itd. wprowadzane są w pierwszym etapie syntezy w postaci rozpuszczalnych soli.

4. NISKOTEMPERATUROWE METODY SYNTEZY RUTENIANU BIZMUTU

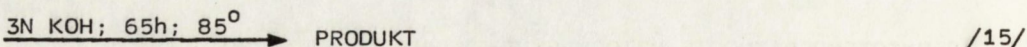
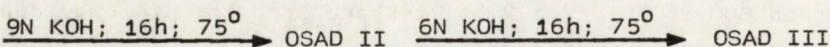
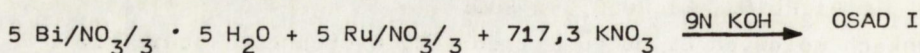
Na metody te składa się kilka procesów różniących się swoim chemizmem i aspektami fizykochemicznymi:

1. Wytrącanie produktów reakcji wodnych roztworów wodorotlenków z roztworów $\text{Ru}/\text{NO}_3/3$ i $\text{Bi}/\text{NO}_3/3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

2. Reakcja wodnych roztworów wodorotlenków z zawiesiną RuO_2 w roztworze $\text{Bi/NO}_3/3$.

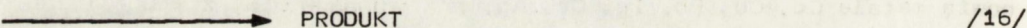
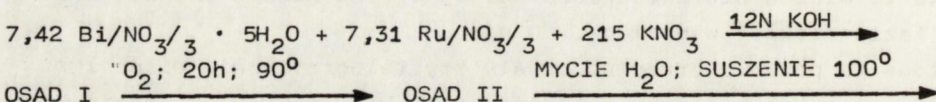
3. Długotrwałe utlenianie tlenem lub innymi utleniaczami produktów procesów 1 i 2.

Wychodząc z azotanu rutenu III z użyciem KNO_3 jako utleniacza oraz z azotanu bizmutu uzyskuje się fazę $\text{Bi}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Bi}_x\text{O}_{7-y}$ w szeregu następujących po sobie heterogenicznych reakcji [13] /liczby przed symbolami substratów podane są w milimolach/:



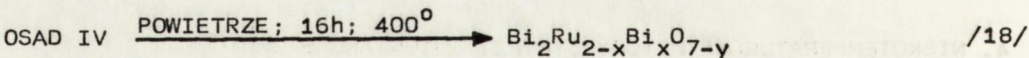
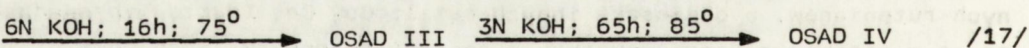
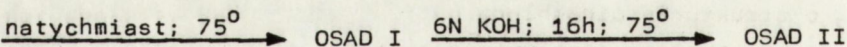
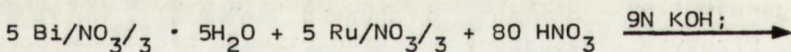
Produktem jest bogaty w bizmut pirochlor, o wzorze podanym wyżej, zawierający zanieczyszczenia. Wydajność tej reakcji nie jest znana. W miarę postępu reakcji stosuje się środowisko coraz mniej alkaliczne. Uzyskany produkt ma powierzchnię właściwą rzędu $180 \text{ m}^2/\text{g}$.

Modyfikacją powyższego procesu jest reakcja z użyciem gazowego tlenu barbotowanego przez środowisko reakcji:



Produktem reakcji /16/ jest $\text{Bi}_2\text{Ru}_{1,44}\text{Bi}_{0,56}\text{O}_{7-y}$ nie zawierający żadnej innej fazy, o powierzchni $136 \text{ m}^2/\text{g}$.

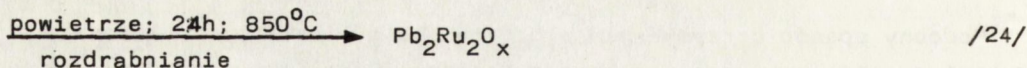
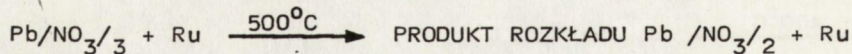
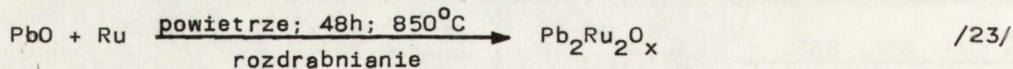
Kilkustopniowy, długotrwały proces heterogeniczny w roztworze alkalicznym, w którym utleniaczem są jony azotanowe prowadzi do otrzymania bezpośredniego prekursora pirochloru bizmutowego [14]:



Ten sam patent Horowitza, Longo i Lewandowskiego opisuje podobną do /17/ - /18/ syntezę $\text{Bi}_2\text{Ru}_{1,44}\text{Bi}_{0,56}\text{O}_{7-y}$.

Kolejny patent Horowitza [15] wskazuje, że dla otrzymania rutenu bizmutu w reakcji $\text{Bi/NO}_3/3$ z $\text{Ru/NO}_3/3$ w temp. 75°C w środowisku KOH konieczne jest użycie NO_3^- jako utleniacza już na etapie niskotemperaturowej reakcji azotanów bizmutu i rutenu [16]:

W 10 lat później Longo i wsp. [20] otrzymali fazy $Pb_2Bi_2O_x$ na drodze podobnej reakcji:



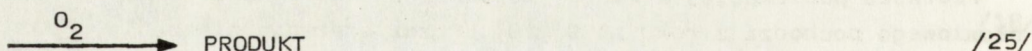
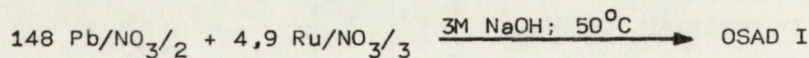
Synteza rutenianu ołowiu z tlenku otrzymanego przez rozkład azotanu ołowiu - reakcja /24/ - przebiega szybciej i prowadzi do krystalicznego produktu. Zawartość tlenu w otrzymanych związkach została zbadana przy zastosowaniu metody redukcji węglem oraz 15% mieszaniną H_2 w Ar. Posługując się pierwszą metodą uzyskano wzór $Pb_2Ru_2O_{6+0,1}$, a drugą wzór $Pb_2Ru_2O_{6,36\pm 0,84}$. Stała sieciowa otrzymanych materiałów wynosiła $10,253 \text{ \AA}$.

Wychodząc z tlenków PbO , PbO_2 i RuO_2 Sleight [21] otrzymał preparaty rutenianu ołowiu o różnym składzie stechiometrycznym. Synteza polegała na ogrzewaniu zmielonych reagentów w zatopionej ampule w temperaturze 700°C przez 8 godzin pod ciśnieniem 3000 atm. Wykonano serię reakcji zmieniając stosunek $PbO : PbO_2$. Dalszym badaniom poddawano tylko te produkty, które składały się z fazy pirochlorowej. Produkt o stechiometrii $Pb_2Ru_2O_{6,5}$ miał stałą sieciową $a = 10,271 \text{ \AA}$, a produkt o stechiometrii $Pb_2Ru_2O_6$ $10,249 \text{ \AA}$.

Patent amerykański Toru i Osamu [22] podaje syntezę materiału elektroprzewodzącego przez spiekanie mieszaniny Pb_3O_4 i RuO_2 . Wyjściowa mieszanina tlenków w stosunku molowym od 3:1 do 1:3 była uciekana z wodą w młynku z PCW z kulami agatowymi. Po odparowaniu wody mieszaninę przenoszono do tygla aluminiowego i poddawano ogrzewaniu podnosząc temperaturę z szybkością $3^\circ/\text{min}$. do 650°C . W tej temperaturze mieszanina była utrzymywana przez godzinę. Bliższej charakterystyki produktu nie podano.

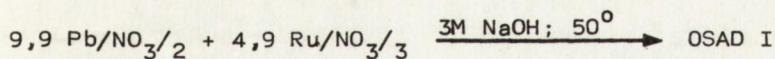
Pirochlorowy rutenian ołowiu był utrzymywany również metodami niskotemperaturowymi.

Reakcja azotanu $Pb/II/$ z azotanem $Ru/III/$ w obecności tlenu [23]:



nie prowadzi do połączenia pirochlorowego.

Wychodząc z azotanów $Pb/II/$ i $Ru/III/$ produkt pirochlorowy można otrzymać prowadząc utlenianie anodowe:

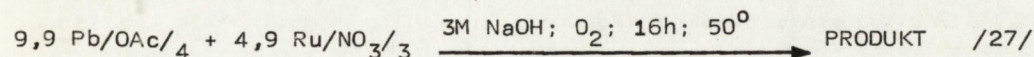


21h; PRĄD ANODOWY 1,23 V → produkt

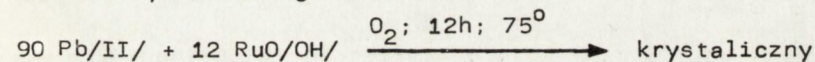
/26/

W reakcji /26/ powstaje pirochlor $\text{Pb}_2 \text{Ru}_{2-x} \text{Pb}_x \text{O}_{7-y}$ w mieszaninie fizycznej z PbO_2 , o powierzchni $75 \text{ m}^2/\text{g}$. W analogicznej do /26/ reakcji przy potencjale utleniania 1,18 V otrzymuje się $\text{Pb}_2 \text{Ru}_{1,36} \text{Pb}_{0,64} \text{O}_{7-x}$ o powierzchni $99 \text{ m}^2/\text{g}$; przy potencjale 1,12 V produkt $\text{Pb}_2 \text{Ru}_{1,72} \text{Pb}_{0,28} \text{O}_{7-y}$ o powierzchni $80 \text{ m}^2/\text{g}$. Granicznym potencjałem utleniania anodowego jest 1,04 V, poniżej którego nie powstają związki pirochlorowe.

Przy tym najniższym potencjale powstaje faza o przybliżonej stechiometrii $\text{Pb}_2 \text{Ru}_{1,89} \text{Pb}_{0,11} \text{O}_{7-y}$. Jeżeli substratem jest związek ołowiu czterowartościowego, to dochodzi do powstania pirochloru bez konieczności utleniania anodowego [24]:

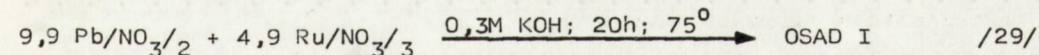


W reakcji /27/ powstaje mieszanina krystalicznego $\text{Pb}_2 \text{Ru}_{1,27} \text{Pb}_{0,23} \text{O}_{7-y}$ o powierzchni $53 \text{ m}^2/\text{g}$ z PbO_2 . Reakcja prowadzona w zbliżonych warunkach z użyciem 3M KOH daje $\text{Pb}_2 \text{Ru}_{0,82} \text{O}_{7-y}$ o powierzchni $60 \text{ m}^2/\text{g}$, natomiast użycie PbO_2 prowadzi do $\text{Pb}_2 \text{Ru}_{1,55} \text{Pb}_{0,45} \text{O}_{7-y}$. Zastosowanie połączenia RuO/OH/ jako źródła rutenu wraz z użyciem tlenu prowadzi do krystalicznego rutenianu:

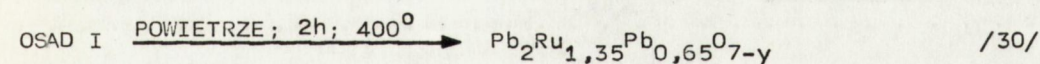


rutenian ołowiu + Pb_3O_4 /28/

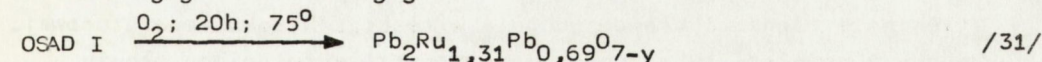
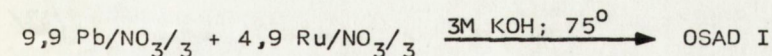
Wydaje się, że tlen powietrza jest efektywnym utleniaczem bezpośrednich materiałów otrzymanych w reakcji /29/:



Osad I ogrzewany w 400° na powietrzu przekształca się w produkt krystaliczny [25]:



Warto porównać dwustopniową reakcję utleniania tlenem:

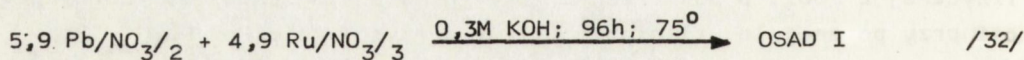


z reakcją /25/, w której nie otrzymuje się pirochloru.

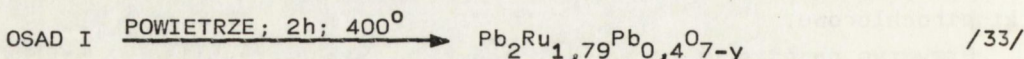
Wydaje się, że w pierwszym stadium reakcji /31/ powstaje związek, który może zostać utleniony tlenem, a w reakcji /25/ to się nie zdarza.

Fazy powstające w reakcji azotanu Pb/II/ i Ru/III/ w medium alkalicznym mogą być zatem bardzo różne. Jest to obserwacja godna dokładnego zbadania na terenie badań podstawowych.

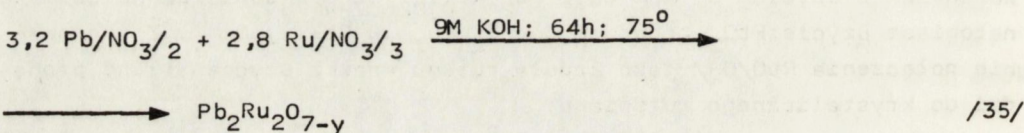
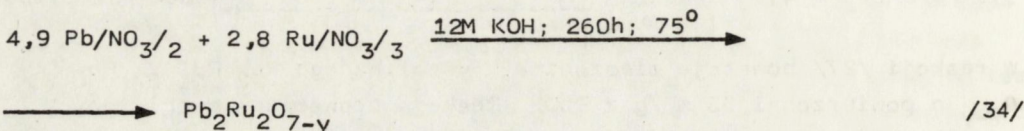
Produkt niskotemperaturowej reakcji w zawiesinie prowadzonej w nieco innych warunkach niż reakcja /31/:



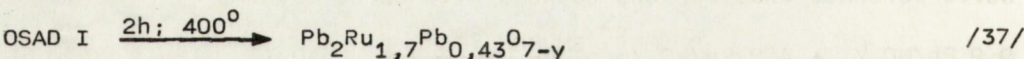
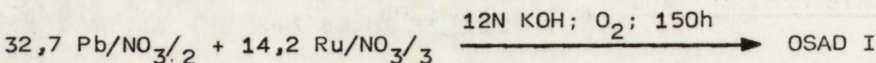
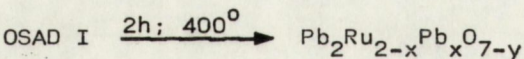
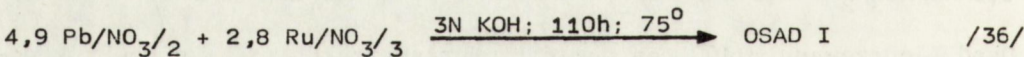
można utlenić do substancji o strukturze pirochloru w wysokotemperaturowej reakcji heterogenicznej:



Istnieją patenty grupy badawczej Horowitza, opisujące uzyskanie produktu zawierającego Ru IV wychodząc z Ru III bez jasnego uwypuklenia, co jest utleniaczem. I tak długotrwała reakcja azotanów Pb II i Ru III prowadzi do pirochloru [15]:

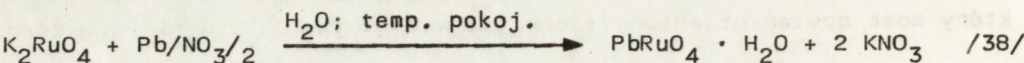


Produkty reakcji /34/ i /35/ mają powierzchnię właściwą 142 i 77 m²/g. Można domniemywać, że utleniaczem w tych reakcjach jest powietrze. Podobnie jak w patencie [25] można otrzymać pirochlor wzbogacony w ołów w procesie dwustopniowym [16]: początkowy produkt niskotemperaturowej reakcji heterogenicznej w wodnych alkaliach poddawany jest prażeniu na powietrzu:

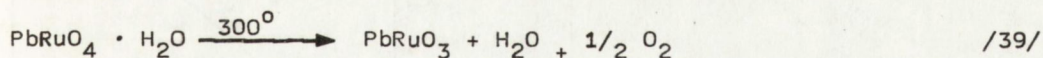


Utlenianie zachodzi prawdopodobnie w reakcji wysokotemperaturowej.

Popowa i współpr. [26] zaproponowali syntezę rutenianu ołowiu poprzez wytrącenie produktu z wodnych roztworów rutenianu potasu i azotanu ołowiowego wg reakcji:



Krystaliczny rutenian ołowiu $PbRuO_4 \cdot H_2O$ o barwie czarnej tworzy sieć tetragonalną o parametrach siatki $a = 7,011 \cdot 10^{-10} \mu m$ i $s = 6,074 \cdot 10^{-10} \mu m$ i jest termicznie stabilny do temperatury $300^\circ C$. Powyżej tej temperatury przebiega reakcja wg schematu:

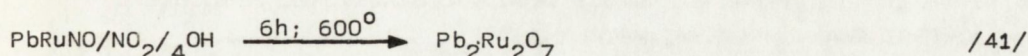


przy czym brak jest danych o strukturze krystalicznej produktu.

Istotną modyfikację syntezy rutenianu ołowiu opisali N.M. Sinicyn i W.N. Kokunowa w patencie radzieckim z 1983 r. [27]. Materiałem wyjściowym zawierającym Ru jest hydroksonitrozotetranitro rutenian sodu $Na_2 RuNO/NO_2/4OH \cdot 2H_2O$. Pierwszy etap jest reakcją rozтворową:



Zmielona sól ołowiova poddawana jest pirolizie w $600^\circ C$

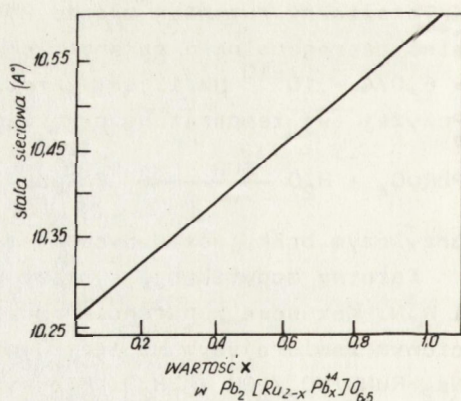
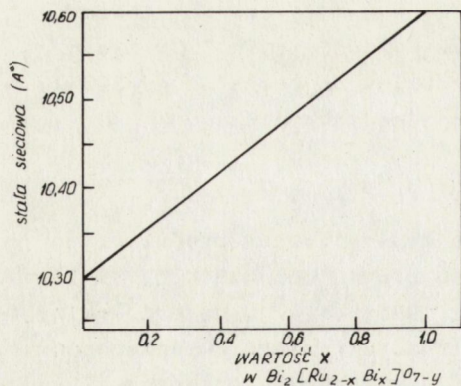


Wspomniany patent jest jednym z nielicznych, które podają wydajność procesu. Całkowita wydajność reakcji syntezy wynosi 99%.

Rehak i współpr. [28] zsyntezowali rutenian ołowiu $Pb_2Ru_2O_{7-x}$ w reakcji sproszkowanego RuO_2 i PbO w fazie stałej /tabletki/ w temp. $800-900^\circ C$ przez 48 godz. w atmosferze utleniającej. Stwierdzono, że rozkład $Pb_2Ru_2O_{7-x}$ następuje przed osiągnięciem temperatury topnienia związku, a właściwości otrzymanego produktu zależą znacznie od warunków prowadzenia reakcji spiekania, w tym od ciśnienia cząstkowego tlenu. Analiza rentgenograficzna wykazała powstanie produktu typu pirochloru o $a = 10,2487 \text{ \AA}$, co jest zgodne z wynikami Shana i Hahna [29] - od $10,248 \text{ \AA}$ dla $Pb_2Ru_2O_6$ do $10,271 \text{ \AA}$ dla $Pb_2Ru_2O_{6,5}$.

Szorikow i inni [30] przeprowadzili reakcję dwutlenku rutenu z dodatkiem krzemu, stwierdzając w produkcie reakcji obecność rutenianu $Pb_2Ru_2O_6$, a także krzemianów ołowiu. Poniżej temperatury $750^\circ C$ obserwowano tworzenie się form szklistych, a powyżej $1000^\circ C$ następował rozkład $Pb_2Ru_2O_6$ do RuO_2 .

Podsumowaniem serii patentów grupy Horowitza jest obszerna publikacja [31]. Przedstawiony w niej został ogólny sposób otrzymywania mieszanych tlenków metali o strukturze pirochlorowej typu $A_2B_{2-x}A_xO_{7-y}$, gdzie $A = Pb$ lub Bi ; $B = Ru$ lub Ir . Autorzy podają liniową zależność pomiędzy wartościami x , a parametrem sieci krystalicznej rutenianu $Pb_2Ru_{2-x}Pb_xO_{6,5}$ i $Bi_2Ru_{2-x}Bi_xO_{7-y}$.



Rys. 1. Zależności stałej sieciowej od stopnia wymiany rutenu na bizmut lub ołów w rutenianach

6. SYNTEZY RUTENIANÓW BIZMUTU I OŁOWIU O STRUKTURZE PIROCHLORU DOMIESZKOWANYCH INNYMI METALAMI

Wprowadzenie domieszek innych metali przejściowych w krystalograficzną strukturę pirochloru, polegające na częściowym zastąpieniu bizmutu /ołowiu/ i rutenu innymi metalami, powodować może istotne zmiany w przewodnictwie elektrycznym, temperaturowym współczynniku rezystancji itp., stwarzając nowe jakościowo materiały. Interesujące wydają się zwłaszcza ruteniany bizmutu i ołowiu o strukturze pirochloru z domieszką lantanowców oraz metali przejściowych o dużym promieniu atomowym. Pierwsze informacje o syntezie pirochlorów domieszkowanych innymi metalami podaje patent Boucharda [3], dotyczący między innymi syntezы materiałów o ogólnym wzorze $M_xBi_{2-x}/M'_yRu_{2-y}/O_{7-z}$, gdzie: $M = Y, Tl, In, Cd, Pb$, metale ziem rzadkich

$M' = Pb, Ti, Cr, Rh, Sb$

$x = 0 + 1$

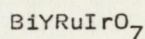
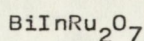
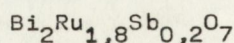
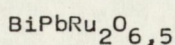
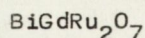
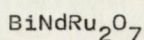
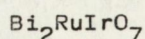
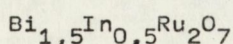
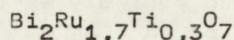
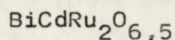
$y = 0 + 0,5$

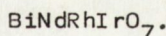
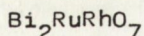
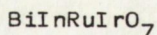
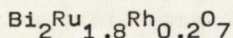
$z = 0 + 1.$

Materiały te otrzymane zostały w reakcji spiekania odpowiednich tlenków i zmieszaniu, po możliwie najlepszym sproszkowaniu, w temperaturze od $750^{\circ}C$ do $1200^{\circ}C$ przez 12 do 48 godzin.

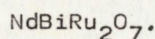
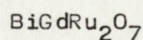
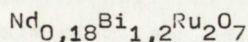
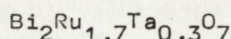
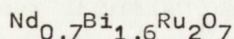
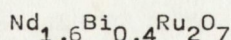
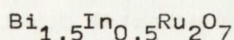
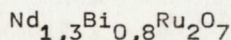
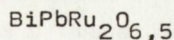
Analiza rentgenograficzna wykazywała obecność tylko jednej fazy o strukturze pirochloru.

Według metody podanej w [3] zsyntezowano następujące substancje:





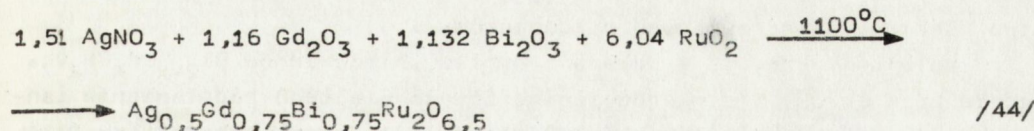
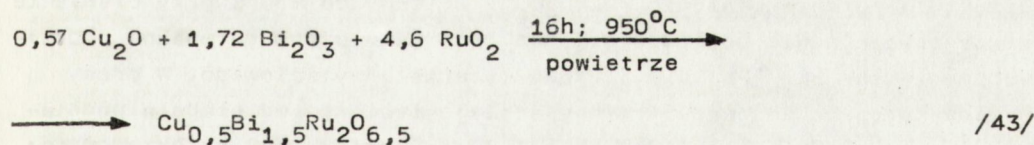
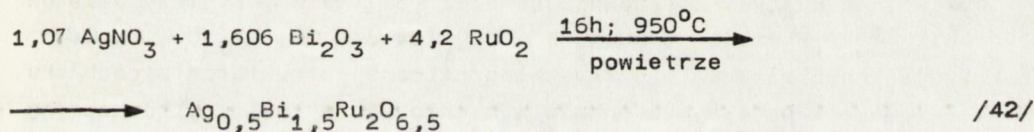
W kolejnej publikacji Bouchard i Gillson [1] zaproponowali syntezę rutenianów o strukturze pirochloru w reakcji ogrzewania tlenków metali w zatopionych, ewakuowanych ampułach platynowych w temperaturze 900-1200°C.



Inny patent Boucharda [32] opisuje syntezę $\text{Pb}_{1,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Ru}_2\text{O}_{6,25}$, $\text{Pb}_{1,5}\text{Eu}_{0,5}\text{Ru}_2\text{O}_{6,25}$, $\text{Pb}_{1,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Ru}_2\text{O}_6$, $\text{Cd}_{0,1}\text{Bi}_{1,9}\text{Ru}_2\text{O}_6$ metodą spiekania tlenków w 800°C w zatopionych ampułach kwarcowych. Toru i Osamu [22] otrzymali całą gamę materiałów elektroprzewodzących na rezystory wysokoomowe, wychodząc z mieszaniny tlenków ołowiu /II/, rutenu /IV/ i tlenku trzeciego metalu M: Ta_2O_5 , TiO_2 , SnO_2 , w stosunku molowym $\text{PbO} /1/ : \text{RuO}_2 /0,7+0,9/ \text{M}_x\text{O}_y /0,1+0,3/$.

Natomiast materiały na rezystory niskoomowe otrzymano spiekając PbO oraz RuO_2 z: TeO_2 , WO_3 , U_2O_5 , TiO_2 , MnO_2 , Sb_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Nd_2O_3 , In_2O_3 .

W kolejnej swej pracy Bouchard i Rogers [33] dokonali syntezy szeregu mieszanych pirochlorów ze zmienioną stałą sieciową. Poniżej podano przykłady syntezy tych połączeń:



Zależność syntezy rutenianu ołowiu domieszkowanego strontem od ciśnienia badali Kafalas i Longo [34]. Rutenian ołowiaostrontowy $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{RuO}_3$ otrzymany w reakcji SrCO_3 z PbO i RuO_2 lub w reakcji SrRuO_3 z Pb met. posiadał strukturę perowskitu. Ze sporządzonego

diagramu fazowego systemu $Sr_{1-x}Pb_xRuO_3$ w 1400°C przy ciśnieniu od 1 do 90 Kbar wynikało, iż faza pirochlorowa powstaje przy ciśnieniu atmosferycznym od $x = 0,3$. Przy wzroście ciśnienia do 70 Kbar wbudowanie Pb do struktury perowskitu następuje do wartości $x = 0,6$, natomiast powyżej 90 Kbar występuje tylko forma perowskitowa.

Feretti [12] zaproponował również syntezę mieszanych pirochlorów $Bi_{2-x}M_xRuO_{7-z}$ o dużej powierzchni właściwej w reakcji $Bi_2O_2CO_3$ wytrąconego z alkalicznych roztworów rozpuszczalnych soli bizmutu w obecności suspensji RuO_2 . Dodatkowy metal wprowadzony został do wodnego roztworu soli bizmutu przed strąceniem $Bi_2O_2CO_3$. Należy tu wymienić: Cd, Cu, Pb, In, Gd, Ag. Wytrącony osad uwodnionych tlenków, po etapie suszenia został poddany wypaleniu do 550°C dając w efekcie mieszane ruteniany o strukturze pirochloru.

Z ostatnich lat interesujące są prace Schulera, Becka, Ehmanna i Kemmler-Sacka, dotyczące syntezy wielu mieszanych rutenianów bizmutu i ołowiu. Nowe związki typu pirochloru [35] otrzymano w reakcji częściowej substytucji Bi^{3+} przez Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Mg, Ca, Sr. Reakcje prowadzono w fazie stałej przy możliwie najlepszym rozdrobieniu substratów, przy czym jako materiały wyjściowe stosowano Bi_2O_3 , Ru met., Cu, ZnO, $CdCO_3$, HgO, $CaCO_3$, $SrCO_3$. Czas reakcji i temperatura zostały indywidualnie dobrane dla poszczególnych układów i wynosiły od 750°C do 1000°C w czasie od 1 doby do 7 dób. Podano wyniki analizy rentgenograficznej i zmiany stałej sieciowej w zależności od stosowanej domieszki. Stwierdzono, iż jedynie pirochlor $Bi_{2-x}Sr_xRu_{2O_{7-y}}$ posiadał stałą sieciową $/10,33 \text{ \AA}/$ wyższą od pirochloru niepodstawionego strontem $/10,30 \text{ \AA}/$ dla szerokiego zakresu $x / x = 0,5+1/$.

Wymienieni autorzy opracowali również [36] metodę syntezy układów typu $Bi_{2-x-y}Pb_xB_yRu_{2O_{7-z}}$, gdzie B = Mg, Ca, Sr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, otrzymując nowe materiały o krystalograficznej strukturze pirochloru. Stwierdzono, że proste wbudowanie wymienionych metali w pirochlorową strukturę rutenianu ołowiu $Pb_2Ru_{2O_{6,5}}$ w temp. do 850°C przy ciśnieniu atmosferycznym nie powiodło się. Do tego celu użyto rutenianu ołowia-wobizmutowego $Bi_{2-x}Pb_xRu_{2O_{7-z}}$ jako materiału wyjściowego. W pracy przedyskutowano zależność zmiany stałej sieciowej od stopnia podstawienia oraz wpływ zmiany struktury krystalograficznej na przewodnictwo elektryczne otrzymanych pirochlorów.

W kolejnej pracy [37] dokonano syntezy pirochlorów $Bi_{2-x}Ln_xRu_{2O_7}$, gdzie Ln = Sm-Lu, Y stwierdzając możliwość ciągłego podstawienia lantanowców w układzie rutenianów. Zaobserwowano zmianę charakteru przewodnictwa elektrycznego, z przewodnictwa typu metalicznego dla częściowo podstawionych rutenianów, do przewodnictwa charakterystycznego dla półprzewodników w rutenianach lantanowców $Ln_2Ru_{2O_7}$. Według autorów fakt ten świadczy o silnym udziale elektronów 6 s Bi^{3+} w mechanizmie przewodzenia. Omawiane mieszane ruteniany zsyntezowane zostały

w reakcji Bi_2O_3 i Ru met. w fazie stałej, przy dostępie powietrza, w temp. do 1150°C przez 2-6 dób z In_2O_3 , Y_2O_3 lub tlenkami lantanowców Ln_2O_3 .

W kolejnej pracy [38] przedstawiono rezultaty badań nad syntezą nowych układów typu pirochloru $\text{Bi}_{2-x}\text{M}_x\text{Ru}_{2-y}\text{Ir}_y\text{O}_{7-z}$ /gdzie $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Cu}$, $y = 1+2/$. Podobnie jak w poprzednich eksperymentach reakcję prowadzono w fazie stałej stosując następujące substraty: Bi_2O_3 , Ir, Ru, Cu, CaCO_3 , SrCO_3 , Co, MgCO_3 . Dobrze zmielone i zmieszane substraty zostały poddane reakcji w fazie stałej w temp. $800+950^\circ\text{C}$ przy dostępie powietrza 1+7 razy 1+2 dni, a następnie 30+45 min. w temp. 1050°C . Podano zmiany struktury krystalograficznej i stałej sieciowej w zależności od stopnia i rodzaju podstawienia oraz przewodnictwa elektrycznego dla różnych, otrzymanych układów.

W Instytucie Chemii Nieorganicznej Politechniki Gdańskiej zostały przeprowadzone badania [45] nad syntezą mieszanych rutenianów o wzorze $\text{Pb}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Ru}_2\text{O}_{7-x/2}$; $\text{Pb}_x\text{La}_{2-x}\text{Ru}_2\text{O}_{7-x/2}$. Reakcję prowadzono w fazie stałej w temperaturze $850-1000^\circ\text{C}$ w czasie 15 godzin, poddając jej sproszkowane mieszaniny RuO_2 , PbO, Bi_2O_3 i Ca_2O_3 działaniu atmosfery powietrza.

7. RUTENIAN TALU

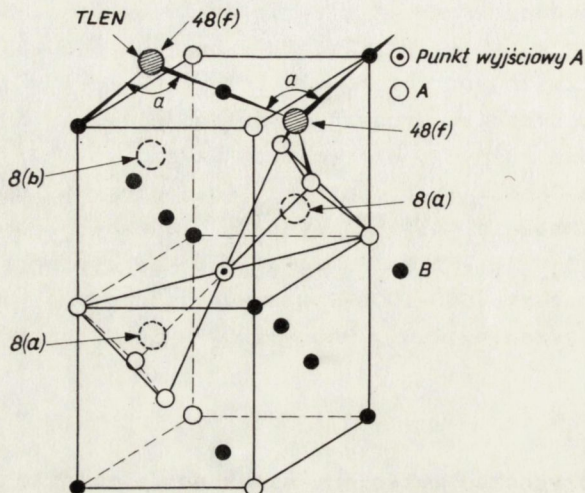
W przemyśle w tym czasie ruteniany w stanie metalicznym były rzadkością. Pierwiastki te mają konfigurację elektronową: $\text{Pb}^0 6s^2 6p^2$ i $\text{Bi}^0 6s^2 6p^3$. Tal ma konfigurację $6s^2 6p^1$ i jest rzeczą oczywistą, iż należy się spodziewać, że rutenian talu będzie wykazywał podobne właściwości elektryczne. Synteza rutenianu talu dokonana została w laboratoriach firmy Du Pont przez Sleighta [39]. Stechiometryczna ilość Tl_2O_3 i RuO_2 ogrzewana była w zatopionej złotej ampule w 700°C przez 8 godzin. Ampuła poddana była działaniu ciśnienia zewnętrznego 3000 atm. Znacznie prostsza synteza: ogrzewanie mieszaniny tlenków na powietrzu w temperaturze do 650° też prowadziła do proszkowego $\text{Tl}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ o $a = 10,2 \text{ \AA}$. Produkt musiał zawierać nieco nadmiarowego rutenu, ponieważ wynik analizy elementarnej wskazywał na 15,9% Ru /zawartość teoretyczna 15,5% Ru/. $\text{Tl}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ jest półprzewodnikiem, ale o właściwościach prawdopodobnie bardzo zbliżonych do własności metalu.

8. STRUKTURA KRYSZTAŁOGRAFICZNA RUTENIANÓW

Ruteniany metali typu pirochlorów posiadają regularną strukturę, przy czym każdy atom rutenu otoczony jest sześcioma atomami tlenu, tworząc oktaedr. Każdy atom tlenu jest wspólny z innym oktaedrem, tworząc trójwymiarową sieć o stechiometrii Ru_2O_6 . Otwarte pola tego szkieletu zajęte są przez duże kationy i dodatkowe aniony. Szeroka możliwość substytucji w tej wtórnej siatce krystalograficznej stwarza możliwość znacznej elastyczności własności chemicznych.

Struktura krystalograficzna pirochloru o ogólnym wzorze $A_2B_2O_{6-7}$ posiada taką elastyczną strukturę, która może zachować się jak metal, półprzewodnik lub izolator, w zależności od kontrolowanej substytucji dostępnych pozycji w sieci krystalograficznej.

Szczegółowych informacji o strukturze typu pirochloru dostarcza praca Longo i współpracowników [20]. Regularna struktura mieszanych tlenków $A_2B_2O_7$ typu pirochloru należy do grupy przestrzennej $O_h^7 - Fd3m$ /rys. 2/.



Rys. 2. Struktura mieszanych tlenków $A_2B_2O_7$ typu pirochloru

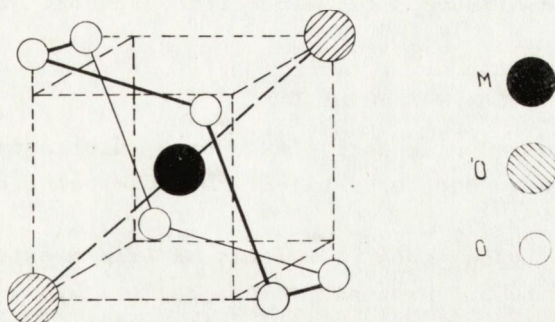
Komórka jednostkowa zawiera duże kationy A $/Bi^{3+}$ lub $Pb^{3+}/$ w położeniach 16 /c/, mniejsze kationy B $/Ru^{4+}/$ w położeniach 16 /d/; jony tlenu w 48/f/ i 8/a/. Kationy tworzą układ sześcienny płasko-centrowany, a aniony mieszczą się w czterościennych szczelinach układu kationowego. Ponieważ istnieją dwa rodzaje kationów A i B, mogą istnieć dla anionów trzy rodzaje czterościennych szczelin /rys. 2/:

- a/ położenia 48 /f/ mające blisko siebie dwa kationy A i dwa B,
- b/ położenia 8 /b/ mające blisko siebie cztery kationy B,
- c/ położenia 8 /a/ mające blisko siebie cztery kationy A.

W strukturze pirochloru $A_2B_2O_7$ położenia 8 /b/ są puste. Cztery kationy B znajdujące się blisko takiej luki, wykazują tendencję pozostawania pod osłoną elektrostatyczną w stosunku do siebie, wskutek przemieszczenia każdego anionu 48 /f/ od środka swej czterościennej szczeliny w kierunku dwóch blisko siebie położonych kationów B. Przemieszczenie to zachodzi aż do położenia, gdy kationy B utworzą ośmiościany Ru_2O_6 , połączone ze sobą jedynie narożami. Powoduje to utworzenie kąta pomiędzy $B-O^{2-}$ i B, który wzrasta ze $109^{\circ}28'$ do około 132° . Aniony 8 /a/ pozostają w jednakowych odległościach od czterech blisko siebie położonych atomów A. Aniony 8 /a/ wraz z atomami 16 /c/ tworzą podukład izostrukuralny z układem dwutlenku krzemu

anti - SiO_2 . W rutenianach metali jony rutenu są w koordynacji oktaedrycznej [40].

Duży kation M w pirochlorze $\text{M}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ jest osmiokrotnie koordynowany jak w bipiramidzie heksagonalnej /rys. 3/.



Rys. 3. Koordynacja kationu M w bipiramidzie heksagonalnej sześć atomów tlenu typu O + jeden atom tlenu typu O'

Strukturę pirochloru poprawniej napisać można jako $\text{M}_2\text{Ru}_2\text{O}_6\text{O}$, ponieważ sześć atomów tlenu O posiada dwa M i dwa Ru jako najbliższych sąsiadów, podczas gdy O' posiada cztery M jako najbliższych sąsiadów.

Odległość Ru-O wynosi ok. 0,200 nm, a kąt Ru-O-Ru ok. 130° . Atomy tlenu O' położone są w pobliżu dużej luki w strukturze oktaedrycznej [17]. Te atomy tlenu mogą być częściowo lub całkowicie nieobecne dając pirochlory o wzorze $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_{7-y}$, gdzie $y = 0+1$. Związki te posiadające strukturę pirochlorów nie są stechiometrycznymi pirochlorami, lecz raczej rutenianami bogatymi w bizmut lub ołów.

Rutenian ołowiu $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$ posiada taką zdefektowaną strukturę [40] z brakującym atomem tlenu O'. W jego przypadku defekt ten jest stabilizowany wiązaniem Pb.....Pb.

W rutenianie ołowiu o wzorze $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6,5}$ ołów lub ruten musi posiadać wyższy stopień utlenienia niż odpowiednio +2 i +4. Horowitz i współpr. [35] sądzą, iż połowa atomów rutenu jest formalnie na +5 stopniu utlenienia dając wzór $\text{Pb}^{2+}\text{Ru}^{4+}\text{Ru}^{5+}\text{O}_{6,5}$.

Metody rentgenograficzne stosowane w badaniach mieszanych rutenianów potwierdziły obecność struktury pirochloru w układach poddawanych głębokim modyfikacjom [31, 36]. Podstawienie ołowiu w miejsce rutenu w $\text{Pb/Ru}_{2-x}\text{Pb}_x\text{O}_{6,5}$ powodowało wyraźnie powiększenie stałej sieciowej a_0 z 10,253 Å dla $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6,5}$ do 10,583 Å dla $\text{Pb}_2/\text{Ru}_{1,02}\text{Pb}_{0,98}\text{O}_{6,5}$. Beck i Kemmler - Sack [36] stwierdzili w badaniach struktury $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-2}$ refleksy, świadczące o obecności układu /F 43m/, co oznaczało, że preparaty o powyższym składzie stanowią mogą mieszaną krystaliczną budowę pomiędzy $\text{Bi}_2^{3+}\text{Ru}_2^{4+}\text{O}_7$ i $\text{Pb}_2^{2+}\text{Ru}^{4+}\text{Ru}^{5+}\text{O}_{6,5}$.

Ze zwiększeniem zawartości ołowiu, powiększa się deficyt tlenu w strukturze sumarycznej mieszanego rutenianu bizmutowo-ołowiowego.

Przy omawianiu struktury krystalograficznej rutenianów bizmutu na uwagę zasługuje możliwość powstania połączenia o wzorze sumarycznym

$\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ krystalizującego w układzie regularnym /Pn3/: $a = 0,9302 \text{ nm}$, $Z = 4 [40, 41, 10]$. W każdej komórce elementarnej, zawierającej dwa oktaedry połączone krawędziami, mała odległość pomiędzy atomami ruteniu $/2,60 \text{ \AA}/$ sugeruje oddziaływanie metal-metal. W temperaturze powyżej 950°C rutenian bizmutu o tej strukturze pochodzi nieodwracalnie w pirochlor o wzorze $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$.

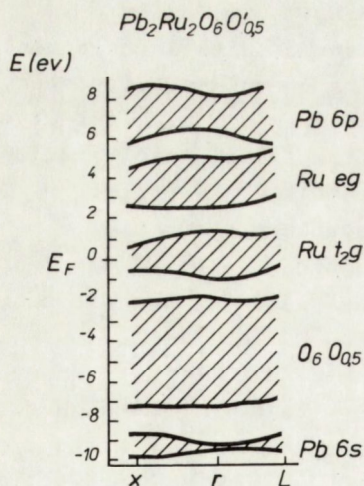
9. ORBITALOWY MECHANIZM PRZEWODNICTWA

Próbowano zrozumieć własności elektryczne rutenianów Pb i Bi posługując się jakościowym modelem orbitali molekularnych [20, 43, 44]. Zakładał on:

- 1/ istnienie stabilnych jonów Pb/IV/ lub Bi/III/ w oktaedrze tlenowym,
- 2/ istotne mieszanie się orbitali $4d_{\text{Ru}}$ z $6s_{\text{Pb}}$ i Bi,
- 3/ położenie pasma $6s$ bizmutu i ołowiu blisko lub nawet w obszarze nakładania z górnym zakresem pasm $2p$ tlenu; w konsekwencji:
- 4/ kowalencyjne oddziaływanie $6s-4d$ powinno przebiegać poprzez system wiązań Pb-O-Ru i Bi-O-Ru. Oddziaływanie to powinno poszerzać pasmo $4d$ rutenu dając obserwowane zachowanie metaliczne. Nie ma jednak doświadczalnego argumentu na najważniejszy postulat tego modelu - położenie pasma $6s$ Bi i Pb. Z fotoelektronowych widm UV He/I/ około pozycji 5 eV nie znajduje się żadne pasmo pochłaniania, co by wskazywało na istnienie stanów $6s$ Bi lub Pb na tym poziomie energii pomiędzy pasmami Ru $4d$ i O_{2p} .

Widma powyższe są maskowane przez drugorzędną emisję elektronową poniżej 8 eV .

Pierwsze obliczenia ilościowe struktury pasmowej rutenianu ołowiu i bizmutu zostały opublikowane w 1988 roku przez W.Y. Hsu ze współpracownikami [42]. Obliczenia wykonano metodą samouzgadniającej się pseudofunkcji. Struktura pasma $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6,5}$ wzdłuż kierunków Γ X/100 i Γ L/111 strefy Brillouina przedstawiona jest na rys. 4.



Rys. 4. Struktura pasm $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6,5}$ w punktach X i L wzdłuż kierunków X /100/ i L /111/ strefy Brillouina. Dla czytelności rysunku odległość X powiększono dwukrotnie.

W kryształach poziomy orbitali atomowych atomów przechodzą w pasma. Ponieważ pasma te mają swoje źródło w orbitalach atomowych na rysunku 4 zatrzymują oznakowanie atomów $/E_F$ - poziom Fermiego/. Charakterystyka pięciu pasm rutenianu ołowiu jest następująca: zdegenerowane poziomy 4d Ru rozszczepiają się na :

1. niezajęte pasmo e_g pomiędzy 2 a 5 eV.
2. na częściowo zajęte pasmo t_{2g} pomiędzy -1 a +1 eV. Pasma to ma kowalencyjną domieszkę od stanów p_{z60} .
3. pasmo 2s tlenu leży pomiędzy -20 a -15 eV i nie jest przedstawione na rysunku, natomiast pasmo 2p leży pomiędzy -7,5 a -2 eV.
4. pasmo 6s ołowiu znajduje się pomiędzy -10 a -8,5 eV, a pasmo 6p Pb pomiędzy 5 a 9 eV.

Struktura pasm rutenianu bizmutu jest podobna - tylko pasma 6s i 6p Bi znajdują się poniżej o 3 do 4 eV. W szczególności pasmo 6p bizmutu silniej hybrydyzuje z pasmem e_g rutenu.

Hsu wykonał również obliczenia całkowitej i częściowej gęstości stanów elektronowych /density of states DOS/ obu rutenianów. DOS rutenianu bizmutu dla energii odpowiadającej poziomowi Fermiego jest dwa razy większa niż dla ołowiu pomimo faktu, że poziom orbitalu 6s bizmutu jest o 4 eV poniżej pasma 6s ołowiu.

Podkreśla to ważność pasma 6p, które jest o 3 eV bliżej od E_F w $Bi_2Ru_2O_7$ niż w $Pb_2Ru_2O_{6,5}$.

Interesujące jest tu porównanie z rutenianem itru $Y_2Ru_2O_7$. Pasma 5s i 5p itru znajdują się pomiędzy 5 a 10 eV i przez to gęstość stanów elektronowych na poziomie energii Fermiego jest bardzo mała.

Rutenian itru ma wąskie pasmo t_{2g} i jest izolatorem.

Obliczenia Hsu zostały potwierdzone pomiarami ultrafioletowych widm fotoelektronowych. Zostało stwierdzone z dużym stopniem pewnością, że:

- 1/ pasma 6s Pb i Bi leżą bardzo głęboko w skali energii i jest rzeczą mało prawdopodobną, by oddziaływały z pasmami 4d rutenu. Wynik ten jest przeciwny do uprzednich opinii,
- 2/ niezajęte pasma 6p znajdują się znacznie bliżej E_F . Stany te mieszają się ze stanami 4d i w ten sposób partycypują w przewodnictwie metalicznym. Mieszanie 6p Pb z 4d Ru przebiega poprzez szkielet tlenowy.

10. NIEKTÓRE WŁASNOŚCI FIZYCZNE I CHEMICZNE RUTENIANÓW METALI

Wielkości stałych sieciowych rutenianów metali wytworzonych do roku 1983 podaje monografia Seddona [40]

Tab. 4. Stałesieciowe pirochlorów rutenu IV publikowane w literaturze do ok. 1983 r.

Związek	Stała sieciowa ρ	Związek	Stała sieciowa ρ
1	2	1	2
$Y_2Ru_2O_7$	10,14	$Tl_2Ru_2O_7$	10,20
$Y_2Ru_2O_7$	10,144	$Bi_2Ru_2O_7$	10,30
$Pr_2Ru_2O_7$	10,36	$Bi_2Ru_2O_7$	10,295
$Nd_2Ru_2O_7$	10,33	$Bi_2Ru_2O_7$	10,2993
$Sm_2Ru_2O_7$	10,28	$/Nd_{0,4}Bi_{1,6}/Ru_2O_7$	10,3093
$Eu_2Ru_2O_7$	10,25	$/Nd_{0,8}Bi_{1,2}/Ru_2O_7$	10,3155
$Eu_2Ru_2O_7$	10,2503	$/NdBi/Ru_2O_7$	10,3208
$Gd_2Ru_2O_7$	10,23	$/Nd_{1,2}Bi_{0,8}/Ru_2O_7$	10,3283
$Tb_2Ru_2O_7$	10,20	$/Nd_{1,6}Bi_{0,4}/Ru_2O_7$	10,3367
$Dy_2Ru_2O_7$	10,18	$Nd_2Ru_2O_7$	10,3419
$Ho_2Ru_2O_7$	10,15	$/GdBi/Ru_2O_7$	10,2684
$Er_2Ru_2O_7$	10,12	$/In_{0,5}Bi_{1,5}/Ru_2O_7$	10,2461
$Tm_2Ru_2O_7$	10,10	$Bi_2/Ti_{0,3}Ru_{1,7}/O_7$	10,3078
$Yb_2Ru_2O_7$	10,09	$Pb_2Ru_2O_6$	10,25
$Lu_2Ru_2O_7$	10,10	$Pb_2Ru_2O_6$	10,253
$Lu_2Ru_2O_7$	10,079	$/BiPb/Ru_2O_{6,5}$	10,2698

W literaturze ostatnich lat jest wiele danych dotyczących stałych sieciowych, gęstości i obszarów istnienia indywidualnych faz rutenu w zależności od stopnia wbudowania niektórych kationów do sieci [35, 36].

Tab. 5. Stałe sieciowe, gęstości i obszary istnienia indywidualnych faz x_G i y_G w zależności od stopnia wbudowania niektórych kationów do sieci

Związek	Stała sieciowa A	Gęstość obliczona dla całkowitego tlenu sieciowego $Bi_{2-x-y}Pb_xBi_yRu_2O_7$ g/cm ³	Gęstość oznaczona doświadczalnie g/cm ³
1	2	3	4
$Bi_{2-x}Pb_xRu_2O_{7-2}$ x = 0 x = 0,25 x = 0,5 x = 1,0 x = 1,5 x = 1,75 x = 1,9 x = 2,0	10,292 10,285 10,282 10,276 10,261 10,260 10,254 10,254	8,919 8,934 8,937 8,941 8,968 8,965 8,972 8,976	8,664 8,768
$Bi_{1,75-x}Pb_xCa_{0,25}Ru_2O_{7-z}$ $x_G = 1,3$ x = 0 x = 0,25 x = 0,5 x = 0,75 x = 1,0	10,280 10,278 10,268 10,265 10,259	8,434 8,436 8,455 8,455 8,466	8,088 8,125 8,202
$Bi_{1,75-x}Pb_xCo_{0,75}Ru_2O_{7-x}$ $x_G = 0,6$ x = 0 x = 0,25 x = 0,5	10,260 10,254 10,250	8,542 8,552 8,557	8,260 8,251 -
$Bi_{1,5-y}Pb_{0,5}Cu_yRu_zO_{7-z}$ $y_G = 0,35$ y = 0,10 y = 0,25	10,269 10,244	8,792 8,586	- 8,173

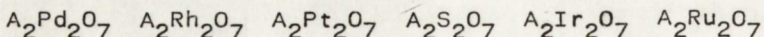
1	2	3	4
$\text{Bi}_{1,5-y} \text{Pb}_{0,5} \text{Zn}_y$ $\text{Ru}_z \text{O}_{7-z}$ $y_G = 0,35$ $y = 0,10$ $y = 0,2$ $y = 0,25$	 10,276 10,259 10,254	 8,776 8,643 8,568	 - - 8,226
$\text{Bi}_{1,5-y} \text{Pb}_{0,5} \text{Mg}_y \text{Ru}_z$ O_{7-z} $y_G = 0,35$ $y = 0,1$ $y = 0,25$	 10,273 10,254	 8,732 8,440	 8,052
$\text{Bi}_{1,5-y} \text{Pb}_{0,5} \text{Ca}_y \text{Ru}_z$ O_{7-z} $y_G = 0,75$ $y = 0,25$ $y = 0,5$ $y = 0,75$	 10,268 10,250 10,233	 8,455 7,978 7,470	 8,088 7,345 6,940
$\text{Bi}_{1,5-y} \text{Pb}_{0,5} \text{Ru}_2 \text{Sr}_y$ O_{7-z} $y_G = 0,3$ $y = 0,1$ $y = 0,25$	 10,288 10,291	 8,772 8,542	 8,128
$\text{Bi}_{1,5-y} \text{Pb}_{0,5} \text{Co}_y \text{Ru}_z$ O_{7-z} $y_G = 0,4$ $y = 0,25$ $y = 0,30$	 10,250 10,243	 8,557 8,483	 8,110
$\text{Bi}_{1,5} \text{Pb}_{0,5} \text{Ni}_y \text{Ru}_z$ O_{7-z} $y_G = 0,3$ $y = 0,1$ $y = 0,2$ $y = 0,25$	 10,278 10,265 10,263	 8,761 8,610 8,525	 8,324 7,940
$\text{Bi}_{1,5-y} \text{Pb}_{0,5} \text{Cd}_y$ $\text{Ru}_z \text{O}_{7-z}$ $y_G = 0,9$ $y = 0,25$ $y = 0,30$ $y = 0,5$ $y = 0,75$	 10,271 10,264 10,246 10,216	 8,667 8,626 8,434 8,207	 8,336 7,882

1	2	3	4
$\text{Bi}_{2-x} \text{Mn}_x \text{Ru}_z \text{O}_{7-y}$ $x_G = 0,05$ $x = 0$ $x = 0,25$ $x = 0,5$ $x = 0,6$	 10,292 10,270 10,228 10,210	 8,02 8,51 8,13 7,98	 - - 7,76 -
$\text{Bi}_{2-x} \text{Co}_x \text{Ru}_z \text{O}_{7-y}$ $x_G = 0,5$ $x = 0,125$ $x = 0,25$ $x = 0,50$	 10,282 10,260 10,212	 8,72 8,54 8,20	 - 8,26 7,93
$\text{Bi}_{2-x} \text{Ni}_x \text{Ru}_2 \text{O}_{7-y}$ $x_G = 0,4$ $x = 0,125$ $x = 0,25$	 10,281 10,266	 8,72 8,53	 - -
$\text{Bi}_{2-x} \text{Cu}_x \text{Ru}_z \text{O}_{7-y}$ $x_G = 0,5$ $x = 0,25$ $x = 0,50$	 10,246 10,242	 8,55 8,16	 - 7,91
$\text{Bi}_{2-x} \text{Cd}_x \text{Ru}_2 \text{O}_{7-y}$ $x_G = 0,9$ $x = 0,25$ $x = 0,50$ $x = 0,75$	 10,277 10,261 10,236	 8,66 8,41 8,17	 - 8,18 7,6
$\text{Bi}_{2-x} \text{Ca}_x \text{Ru}_2 \text{O}_7$ $x_G = 1,0$ $x = 0,25$ $x = 0,5$ $x = 0,75$ $x = 1,0$	 10,280 10,258 10,236 10,222	 8,43 7,97 7,50 7,00	 7,63 6,99 6,45
$\text{Bi}_{2-y} \text{Mg}_x \text{Ru}_2 \text{O}_7$ $x_G = 0,4$ $x = 0,25$	 10,261	 8,43	 -
$\text{Bi}_{2-x} \text{Sr}_x \text{Ru}_2 \text{O}_{7-y}$ $x_G = 0,6$ $x = 0,5$	 10,316	 8,12	 7,00

Warto przytoczyć wyniki analiz dotyczących tlenu w fazie $Pb_2 Ru_2 O_{6,5}$ [21]. Obliczona wartość wynosi 14,43%, Analiza wykonana metodą termogravimetryczną dała 14,3%, a metodą stapiania w gazie obojętnym 14,9%. Dokładność obu metod wynosiła 0,2%. Przykład ten ilustruje zasadność wykonywania pracochłonnych analiz tlenu w rutenianach.

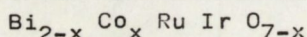
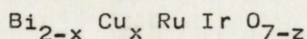
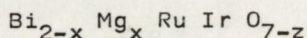
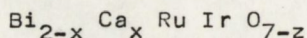
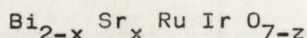
Łazariew i Szapłygin [47] podają szereg stabilności termicznych rozmaitych połączeń platynowców o strukturze pirochlorów.

Stabilność rośnie w szeregu:



i jest największa dla rutenianów. Obserwuje się podobną kolejność stabilności tlenków.

Ruteniany nie rozpuszczają się w sensie fizycznym w żadnych rozpuszczalnikach. Również proces chemiczny rotwarzania właściwie nie jest obserwowany. W kilku publikacjach znajduje się jasne stwierdzenie w rozmaitych agresywnych chemikaliach. I tak, E. Beck i S. Kemmler-Sak [38] podają, że poniższe mieszane ruteniany:



nie roztwarzają się w gorących, stężonych kwasach: HCl, HBr, HNO_3 , H_2SO_4 i w wodzie królewskiej. Również gorący, 30% roztwór wodny KOH nie reaguje z tymi materiałami. B. Rehak i współpracownicy [28] podają, że $Pb_2 Ru_2 O_{7-x}$ otrzymany na drodze wysokotemperaturowej z PbO i RuO_2 nie roztwarza się w gorącym rozcieńczonym 1:1 HNO_3 .

H.S. Horowitz [31] stwierdza, że fazy $Pb_2 Ru_{2-x} Pb O_{7-y}$ są nieroztworzalne w rozcieńczonym kwasie azotowym i w stężonych ługach, a Feretti [12] opisuje wymywanie tlenku bizmutu przez roztwór 10% obj. HNO_3 + 30% HCl + 60% H_2O przy całkowitej inertywności $Bi_2 Ru_2 O_7$.

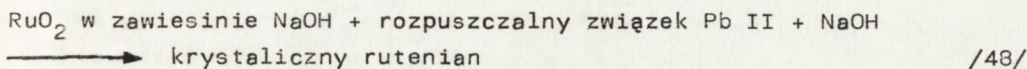
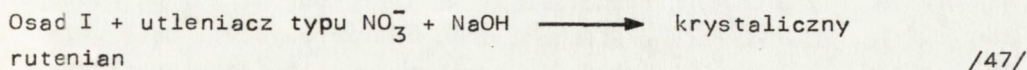
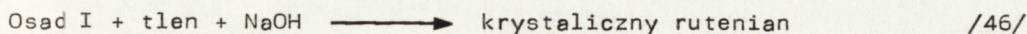
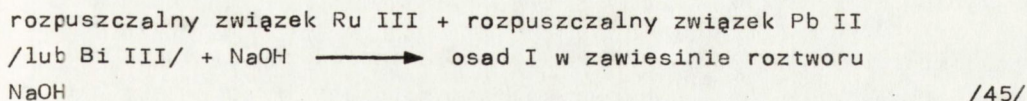
We wspomnianej już pracy Becka i Kemmler-Sacka [18] znajduje się uwaga, że wszystkie ruteniany są czarne.

Wydaje się, że efekt roztwarzania rutenianów można osiągnąć używając mediów silnie redukujących - wszak sieć krystaliczna rutenianów jest bogata w tlen, a metale są na wysokich stopniach utlenienia. Próby roztwarzania w mediach utleniających wydają się być automatycznym przeniesieniem sposobów roztwarzania szlachetnych metali, co w tym przypadku nie ma uzasadnienia chemicznego. Należałoby oczekiwać roztwarzania w wodnych i alkoholowych roztworach donorów jonu wodorowego, takich jak kompleksowe wodorki metali grup głównych lub też reduktory typu: siarczyny, pochodne hydrazyny i hydroksylaminy oraz związki jednowęglowe /z wyjątkiem CO_2 /.

11. KOMENTARZ DO CHEMIZMU SYNTEZ RUTENIANÓW

W literaturze nie ma opisu mechanizmu reakcji chemicznych prowadzących do rutenianów. Dla chemików nieorganików szczególnie ciekawe powinny być mechanizmy reakcji niskotemperaturowych.

Wydaje się, że zachodzą one wg schematów:



Są to zatem skomplikowane procesy wielofazowe.

Rutenian bizmutu przydatny dla celów elektronicznych powinien spełniać następujące kryteria:

- 1/ grupa przestrzenna Fd3m /a nie Pn3/,
- 2/ krystality możliwie niewielkie,
- 3/ możliwie duża powierzchnia właściwa,
- 4/ możliwie jednakowe rozmiary ziaren w odpowiednim zakresie.

Proces wytwarzania past elektronicznych z rutenianu bizmutu ma swoją osobną chemię, fizykochemię i fizykę.

Dla uzyskania dobrych warstw rezystywnych, poprzez pasty, konieczne są ruteniany ściśle spełniające wspomniane warunki. Uzyskanie takich produktów zależy w dużej mierze od znajomości mechanizmów reakcji lub choćby umiejętności stawiania prawdopodobnych hipotez mechanistycznych.

12. ZAKOŃCZENIE

Metody syntezy rutenianów przechodziły na przestrzeni lat wyraźną ewolucję, począwszy od typowych reakcji w fazie stałej, polegających na spiekaniu drobno sproszkowanych substratów w wysokiej temperaturze, a skończywszy na niskotemperaturowych reakcjach biegnących z udziałem fazy ciekłej. Ceramiczne metody spiekania tlenków RuO_2 i Bi_2O_3 nadal szeroko stosowane, wymagają - co jest ich wadą - pokonania dużych odległości w procesie dyfuzji $/10^5 \text{ \AA}/$. Z tego powodu istnieją trudności uzyskiwania jednorodnych produktów. Trudności w pokonaniu bariery dyfuzji przyczyniły się do rozwoju różnych technik [46] dla polepszenia kontaktu pomiędzy substancjami.

Badano również szereg metod syntezy mieszanych tlenków metali, w tym $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, przebiegających w łagodnych warunkach. Wśród tych metod specjalnie ważne są energooszczędne metody niskotemperaturowe.

W przypadku syntezy rutenianu bizmutu, jak można sądzić, najważniejszym procesem jest bezpośrednio, heterogeniczne utlenianie prekursorów rutenianu w wodnym, silnie alkalicznym roztworze w temperaturze poniżej 100°C. Ta nowa metoda syntezy [31] powinna znaleźć szersze zastosowanie dla substancji podobnego typu.

W miarę rozwoju metod syntezy, postępowały badania nad strukturą otrzymywanych produktów, rolą defektów w sieci krystalicznej, mechanizmem przewodnictwa materiałów typu rutenianów, zrozumieniem roli domieszkowania rutenianu bizmutu innymi metalami. Prace w tym kierunku zaowocowały propozycjami syntezy materiałów typu $\text{Bi}_{2-x}\text{M}_x/\text{Ru}_{2-y}\text{M}'_y/\text{O}_{7-z}$ /gdzie M, M' - metale IV - VIII grupy układu okresowego/, będącymi nowymi jakościowo substancjami, rozszerzającymi bazę związków o strukturze pirochloru. Pomimo istnienia wielu opracowań czysto naukowych i aplikacyjnych dotyczących rutenianów różnego typu istnieje w dalszym ciągu szereg możliwości nowych syntez tych materiałów.

W pierwszym rzędzie wymienić należy metodę prekursorów [46], będącą wygodnym niskotemperaturowym sposobem preparowania jednofazowych tlenków metali lub tlenków mieszanych. Prekursorami mogą być kompleksowe nieorganiczne związki metali lub połączenie organiczne i metaloorganiczne. Pewną trudnością syntez tego typu może być znalezienie odpowiedniego prekursora dla syntezy mieszanych tlenków metali o żądanym składzie. Z kolei, po znalezieniu właściwych prekursorów dalsze reakcje przebiegają już w wymaganej stechiometrii. Wzrastające zapotrzebowanie na materiały typu rutenianów o ustalonych właściwościach pozwala sądzić, iż najbliższe lata przyniosą nowe interesujące prace z dziedziny syntezy związków tego typu.

Podstawowym materiałem o technologicznym znaczeniu jest nadal rutenian bizmutu. Badania mające na celu dostarczenie własnej technologii syntezy prowadzone są w OBR Przerobu Metali Szlachetnych z zastosowaniem ceramicznej metody spiekania tlenków rutenu i bizmutu, a także metody niskotemperaturowej stosując utlenianie Ru^{3+} do Ru^{4+} w wodnych alkalicznych roztworach. Należy zaznaczyć, iż ustalenie chemizmu tego procesu wraz z podaniem propozycji mechanistycznych wymaga przeprowadzenia badań podstawowych. Sądzić można, iż dalsze prace w tym kierunku przyczynią się do całkowitego opanowania tej technologii wraz z zapewnieniem dobrej powtarzalności własności zsyntezowanych rutenianów.

Niewykorzystaną do tej pory drogę syntezy mogłyby być reakcje z udziałem związków Ru^{6+} , redukowanych w trakcie otrzymywania rutenianów do Ru^{4+} . W OBR Przerobu Metali Szlachetnych prowadzone są również prace w tym kierunku.

- [1] Bouchard R.J., Gillson J.L.: *Mat. Res. Bull.*, 1971 6, 669
- [2] Bertaut F., Forrat F., Montmory M.C.: *Compt. Rend.*, 1959 249, 829
Montmory M.C., Bertaut F.; *Compt. Rend.*, 1961 252, 4171
Aleonard R., Bertaut F., Montmory M.C., Pauthenet R.; *J. Appl. Phys.*; 1962
335, 1205
- [3] Bouchard R.J., US Pat. 3, 583, 931 1971
- [4] van Loan P.R.; *Ceramic Bull.*; 1972 51, 231
- [5] Abraham F., Nowogrocki G., Thomas D.; *Compt. Rend.*; 1974 278, 421
- [6] Abraham F., Nowogrocki G., Thomas D.; *Compt. Rend.*; 1975 280, 279
- [7] Proszyczew I.I., Szapłygin I.S., Komarow P., Łazariew W.B.; *Z. Nieorg. Chim.*; 1979 24, 2839
- [8] Popowa T.L., Kisiel N.G., Karłow W.P., Bezrukow W.I., Kriwobok W.I., *Z. Nieorg. Chim.*; 1980 25, 1617
- [9] Warfołomiejew M.B., Mironowa A.S., Szorikow J.S., Kołdaszow N.D., Sbitniew W.L.; *Z. Nieorg. Chim.*; 1980 25 3154
- [10] Komarow W.I., Szapłygin I.S.; *Z. Nieorg. Chim.*; 1982 27, 292
- [11] Opperman H., Reichelt W., Gerlach U.; patent NRD; 217, 932 1985
Raichelt W., Gerlach U., Opperman H.; patent NRD; 160, 864 1984
- [12] Feretti A.; US Pat. 4 420 422 1983
- [13] Horowitz H.S., Longo J.M., Lewandowski J.T.; US Pat.; 2 852 084 1979
- [14] Horowitz H.S., Longo J.M., Lewandowski J.T.; US Pat. 4 163 706 1979
- [15] Horowitz H.S., Longo J.M., Lewandowski J.T.; US Pat. 4 176 094 1979
- [16] Horowitz H.S., Longo J.M., Lewandowski J.T.; US Pat. 4 129 525
- [17] Horowitz H.S., Longo J.M., Lewandowski J.T.; US Pat. 4 440 670 1984
- [18] Szewcowa N.A., Siniakina M.S., Wołkow W.I., Truchan L.N.; *Z. Nieorg. Chim.*; 1982 27, 2454
- [19] Randall J.J., Ward R.; *J. Am. Chem. Soc.*; 1959 81, 2629
- [20] Longo J.M., Raccah P.M., Goodenough J.B.; *Mater. Res. Bull.*; 1969 4, 191
- [21] Sleight A.W.; *Mater. Res. Bull.*; 1971 6, 775
- [22] Toru K., Osamu K.; US Pat. 3 778 389 1973
- [23] Horowitz H.S., Longo J.M., Lewandowski J.T.; US Pat. 4 192 780 1980
- [24] Horowitz H.S., Longo J.M., Lewandowski J.T.; US Pat. 4 225 469 1980
- [25] Horowitz H.S., Longo J.M., Lewandowski J.T.; US Pat. 4 203 871 1978
- [26] Popowa T.L., Kisiel N.G., Karłow W.P., Kriwobok W.I.; *Z. Nieorg. Chim.*; 1981 26, 3019
- [27] Sinicyn N.M., Kokunowa W.N.; patent ZSRR SU 1054304 1983
- [28] Rehak B., Fruar M., Koudelka L.; *Crystal. Res. Technol.*; 1985 20, 61
- [29] Shan J.S., Hahn W.C.; *IEEE Trans. Compon. Hybrides and Manuf. Technol.* 1978 CHMT - 1, 4, 383
- [30] Szorikow J.S., Warfołomiejew M.B., Berner A.I., Zabotina E.D.; *Izw. Akad. Nauk SSSR, Nieorg. Met.*; 1987 23, 273
- [31] Horowitz H.S., Longo J.M., Lewandowski J.T.; *Mater. Res. Bull.*; 1981 16, 489
- [32] Bouchard R.J.; pat. RFN 2 058 253 1972
- [33] Bouchard R.J., Rogers D.B.; patent franc. 2 215 403 1974
- [34] Kafalas J.A., Longo J.M.; *Mater. Res. Bull.*; 1970 5, 193
- [35] Schuler M., Kemler-Sack S.; *J. Less Common Metals*; 1984 102, 105
- [36] Beck E., Kemler-Sack S.; *J. Less Common Metals*; 1985 113, 65

- [37] Ehmann A., Kemler-Sack S.; Mater. Res. Bull.; 1985 20, 437
- [38] Beck E., Kemler-Sack S.; Mater. Res. Bull.; 1986 21, 307
- [39] Sleight A.W., Gillson J.L.; Mater. Res. Bull.; 1971 6, 781
- [40] Seddon E.A., Seddon K.R.; The Chemistry of Ruthenium Elsevier Amsterdam - Oxford - New York - Tokyo 1984 str. 128
- [41] Abraham F., Thomas D., Nowogrocki G.; Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.; 1975 98, 25
- [42] Hsu W.Y., Kasowski R.V., Miller T., Tai-Chang Chiang; Appl. Phys. Lett.; 1988 52, 792
- [43] Cox P.A., Egdell R.G., Goodenough J.B., Hamnett A., Naish C.C.; J. Phys.C: Solid State Phys.; 1983 16, 6221
Egdell R.G., Goodenough J.B., Hamnett A., Naish C.C.; J. Chem. Soc. Faraday Trans. I; 1983 79, 893
- [44] Cox P.A., Goodenough J.B., Taverner P.J., Telles D., Egdell R.G.; J. Solid State Chem.; 1986 62, 360
- [45] Pastuszak R., Dobrowolski J., Lang J., David J.; Material Science Monographs 1982. Tom 10 Materiały z symposium Reactions of Solids cz. 2 str. 500
- [46] Rao C.N.R., Gopalakrishnan J.; Accounts of Chem. Res.; 1987 20, 228
- [47] Łazariew W.B., Szapłygin J.S.; Żurn. Nieorg. Chim., 1978, XXIII, 291

SPIS TREŚCI

1. Wstęp	4
2. Wysokotemperaturowe metody syntezy rutenianu bizmutu	4
3. Średniotemperaturowe metody syntezy rutenianu bizmutu	9
4. Niskotemperaturowe metody syntezy rutenianu bizmutu	9
5. Metody syntezy rutenianu ołowiu	11
6. Syntezy rutenianów bizmutu i ołowiu o strukturze pirochloru domiesz- kowanych innymi metalami	16
7. Rutenian talu	19
8. Struktura krystalograficzna rutenianów	19
9. Orbitalowy mechanizm przewodnictwa	22
10. Niektóre własności fizyczne i chemiczne rutenianów metali	23
11. Komentarz do chemizmu syntez rutenianów	29
12. Zakończenie	29
Piśmiennictwo cytowane	31



WAŻNIEJSZE SPOSTRZEŻONE BŁĘDY

Miejsce błędu	Jest	Powinno być
<p>klejka po stronie 10</p> <p>- po podpisie pod rys. 2.4</p> <p>- po podpisie pod rys. 2.5</p> <p>- po podpisie pod rys. 2.6</p> <p>- po podpisie pod rys. 2.7</p> <p>- opis do rys. 2.7</p>	<p>-</p> <p>-</p> <p>-</p> <p>-</p> <p>Warstwa w M_n</p>	<p>Powiększenie 300x</p> <p>Powiększenie 500x</p> <p>Powiększenie 3000x i 6000x</p> <p>Powiększenie 300x</p> <p>Warstwa M_n</p>
<p>Str. 15, tabela 2.12</p> <p>Str. 63, 3 wiersz od góry</p> <p>Str. 83, tabela 4.14</p>	<p>Próżnioczelnność [$cm^3 \cdot s \cdot cm^{-2}$] ≤ 10</p> <p>graficznego</p> <p>$M_n \cdot Al_2O_3 + H_2O = MnAl_2O_4 + H_2$</p>	<p>Próżnioczelnność [$Pa \cdot m^3 \cdot s^{-1}$] $\leq 10^{-11}$</p> <p>graficznego</p> <p>$Mn \cdot Al_2O_3 + H_2O = MnAl_2O_4 + H_2$</p>
<p>Str. 37, 5 wiersz od góry</p>	$G_{\theta} = \frac{\alpha E}{(1-\nu)b^2} \int_0^b r I(r) dr = \frac{\alpha E}{(1-\nu)} \int_0^b r I(r) dr$	$G_{\theta} = \frac{\alpha E}{(1-\nu)b^2} \int_0^b r I(r) dr = \frac{\alpha E}{(1-\nu)r^2} \int_0^b r I(r) dr = \frac{\alpha E}{(1-\nu)} \int_0^b \frac{r I(r) dr}{r}$
<p>Str. 90, 4 wiersz od dołu</p>	$\int_{\theta}^b r I(r) dr = \int_{\theta}^b r I(r) dr$	$\int_0^b r I(r) dr = \int_0^b r I(r) dr$